PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

NR. 9. LWÓW, WRZESIEŃ 1923. ROCZNIK VII.

REDAKTOR: PROF. Dr KAZIMIERZ KLING

PROF. K. SMOLEŃSKI.

STUDJA TECHNO-CHEMICZNE NAD MAŁOPOLSKIEMI ROPAMI NAFTOWEMI.

Studio et labore.

WSTĘP.

Pod ogólnym tytułem „Studjów techno-chemicznych nad Małopolskiemi ropami naftowemi“ mamy zamiar podawać do wiadomości publicznej wyniki prowadzonych przez nas od lat kilku badań, których celem głównym jest przyczynienie się do rozwoju w Polsce nowych gałęzi przemysłu chemicznego, opartego na ropie naftowej, jako na surowcu podstawowym.

Należymy do tych, nielicznych dziś jeszcze, chemików-technologów, którzy podzielają niezłomne przeświadczenie, że w niedalekiej przyszłości ropa naftowa przestanie być „paliwem“ [1]), jakiem w gruncie rzeczy do dziś dnia pozostała, i stanie się najpoważniejszym surowcem dla przemysłu syntetyczno-organicznego.

[1]) Z destylatów ropy: benzyna, nafta, olej gazowy, parafina, gudron i asfalt, a więc ok. 80—90% ropy całkowitej są dziś w tym lub innym celu spalane (w silnikach, w lampach, pod kotłami parowymi i t. p.). Jedynie oleje smarne unikają tego losu, służąc zresztą również dla potrzeb zastosowania energji mechanicznej.

W miarę postępu przemysłu chemicznego zauważyć się daje tendencja do zastąpienia produktów, wytwarzanych z surowców, wziętych ze świata żywego, a więc z surowców pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, produktami, wytwarzanemi z surowców, wziętych ze świata martwego, a więc z surowców mineralnych lub kopalin organicznych. Tendencja ta wypływa ze wzrastającej konieczności przeznaczania coraz to większych terenów ziemi pod uprawę roślin i hodowlę zwierząt, potrzebnych do wyżywienia ludzkości. Tendencja ta, w miarę dalszego rozrostu ludzkości i wzrastania jej potrzeb materjalnych („stopy życiowej"), w czasie niedalekim ujawniać się będzie z jeszcze większą siłą. Przewidywać więc należy w przyszłości dalszy szybki wzrost przemysłu chemicznego syntetyczno-organicznego, który coraz to bardziej będzie dążył do rozpoczynania swej pracy od najprostszych podstawowych związków węgla.

Źródła martwego surowca dla przemysłu syntetyczno-organicznego posiadamy: 1) w postaci pierwiastków *(C, O_2, N_2, S)*, 2) w postaci prostych związków *(CO_2, CO, H_2O, CH_4)* i 3) w postaci bardziej złożonych związków węgla, głównie z wodorem, częściowo prócz tego z tlenem i innemi pierwiastkami. Do tych związków należą: 1) węgiel kopalny różnych gatunków (kamienny, brunatny) oraz torf i 2) ropa naftowa i zbliżone do niej bituminy. Te ostatnie kategorje surowców niewątpliwie bardziej nadają się do urzeczywistnienia rozmaitych syntez organicznych, aniżeli pierwiastki i związki najprostsze. Aczkolwiek potrafilibyśmy już dzisiaj wytworzyć np. węglowodory aromatyczne ze związków najprostszych, a nawet z pierwiastków, jednak prościej i taniej wypada nam otrzymywanie ich z surowców takich, jak węgiel kamienny lub ropa, w których zawarte są już w tej czy innej postaci złożonej. Węgiel i ropa są przedewszystkiem źródłem węglowodorów, a ponieważ przy dzisiejszym stanie chemji potrafimy, rozpoczynając od węglowodorów, wytworzyć całą rozmaitość związków organicznych, zawierających inne oprócz C i H pierwiastki, dają więc nam wskazane surowce mocną podstawę dla przemysłu syntetyczno-organicznego. Świetny przykład wypowiedzianych tu myśli mamy we wspaniałym rozwoju współczesnego przemysłu barwików sztucznych, materjałów wybuchowych, syntetycznych środków lekarskich i t. p., który oparty jest prawie całkowicie na węglowodorach aromatycznych, otrzymywanych z węgla kamiennego. Zachodzi teraz pytanie, który z tych dwuch podstawowych surowców, węgiel kamienny czy też ropa naftowa, ma za sobą więcej danych, ażeby w przyszłości zająć główne stanowisko, jako surowiec dla przemysłu syntetyczno-organicznego. Na pytanie to śmiało odpowiadamy, że ropa naftowa ma dużo szans potemu, ażeby w przyszłości zająć jaknajpoważniejsze stanowisko, jako surowiec dla przemysłu syntetyczno-organicznego, równorzędne, a może nawet wyższe w porównaniu z węglem kamiennym. Dlaczego? Wszak dotychczas było inaczej!

Przedewszystkiem dlatego, że podczas kiedy ropa naftowa w całej

prawie swojej masie składa się z węglowodorów, będących gotowym surowcem dla przemysłu syntetycznego, węgiel kamienny na skutek małej zawartości *H*, obecności popiołu i innych składników, zaledwie w 5—10% daje się przetworzyć przez suchą destylację na przydatne do wskazanego celu węglowodory i fenole, w pozostałych zaś 90—95% zamienia się na koks, najprostsze związki gazowe i t. d. Gdyby nie to, że na koks i gaz istnieje przy dzisiejszym stanie techniki znaczne zapotrzebowanie, jako na specjalne rodzaje paliwa, chemik-technolog, jako syntetyk, mający do wyboru między ropą naftową i węglem kamiennym, już z tego jednego względu wybrałby ropę. Dalej, poza stroną ilościową, posiada ropa naftowa tę jeszcze jakościową wyższość, że podczas kiedy z węgla kamiennego, przy dotychczasowych sposobach jego przerobu, otrzymujemy prawie wyłącznie jedną tylko grupę węglowodorów, mianowicie aromatycznych, ropy naftowe zawierają już trzy podstawowe ich grupy: węglowodory alifatyczne, naftenowe i aromatyczne. Dziś zapatrzenie się na przykład niemieckiego przemysłu syntetyczno-organicznego każe nam dopatrywać się surowca dla przemysłu syntetycznego wyłącznie prawie w grupie węglowodorów aromatycznych. Ale przychodzi już czas, kiedy węglowodory alifatyczne i naftenowe, zaniedbane dotychczas pod względem technologicznym i przemysłowym, zaczynają nabierać należnego im waloru. „Aromatyka“ w przemyśle chemicznym doszła już do swojego zenitu i zaczyna go przekraczać. Nowe prądy w przemyśle syntetycznym, zgodnie z nowemi zapotrzebowaniami, oczyszczają drogę związkom alifatycznym i naftenowym. W miarę postępów chemji biologicznej, w miarę postępów w zastosowaniu nowych metod syntezy (związki metalo-organiczne, reakcje katalityczne, enzymatyczne, foto-synteza), w miarę zbliżania się w zakresie syntezy organicznej do naszej pierwszej nauczycielki, żywej przyrody, węglowodory alifatyczne i naftenowe cenione będą niewątpliwie w przemyśle coraz to bardziej. Do syntezy kwasów tłuszczowych, tłuszczów, sztucznych żywic, lakierów, pokostów, sztucznego kauczuku i innych mas plastycznych, terpenów i t. d., a są to wszystko zadania, stojące na porządku dziennym technologji chemicznej, — mało lub wcale nie będą nam potrzebne węglowodory aromatyczne, natomiast w wielkich ilościach alifatyczne i naftenowe.

Te są główne powody, dla których, jak mniemamy, ropa naftowa stanie się niezadługo najważniejszym surowcem dla przemysłu syntetyczno-organicznego.

Podstawowem zadaniem chemiczno-technologicznem w dziale ropy naftowej byłoby opracowanie metod rozdzielania jej na trzy główne grupy węglowodorów w niej zawartych. W tym kierunku zrobiono mało. Posiadamy zaledwie sposoby oddzielania węglowodorów aromatycznych i to w postaci metod dla techniki niedostatecznie opracowanych. Prócz tego część węglowodorów parafinowych stałych wydzielamy technicznie w postaci t. zw. parafiny.

Drugiem zadaniem, mało opracowanem, szczególniej pod względem

technicznym, będzie otrzymywanie pochodnych węglowodorów alifatycznych i naftenowych, zawartych w ropie. Opracowanie technicznych metod otrzymywania alkoholi, aldhydów, ketonów, kwasów i t. d. wyższych węglowodorów alifatycznych i naftenowych czeka na pracowników.

Wreszcie sprawa dokładniejszego poznania składu rop naftenowych, szczególniej frakcyj wysoko wrzących, wciąż potrzebuje dalszych badaczy.

W studjach swoich nie porywamy się na żadne z tych wielkich i trudnych zadań, aczkolwiek nie uchylamy się też od nich całkowicie.

Jako zadanie pierwsze, łatwiejsze i praktyczniejsze, będące jakby mostem przerzuconym między dotychczasowym kierunkiem przemysłu syntetyczno-organicznego, a kierunkiem przyszłości, stawiamy sobie sprawę technicznego wyzyskania węglowodorów aromatycznych, zawartych w ropie naftowej.

Zadanie to nabiera dla Polski szczególniejszego znaczenia dla następujących względów. Ropy małopolskie należą do względnie zasobnych w węglowodory aromatyczne, zawierając ich: w benzynach 10—15%, w naftach 20—25%, w olejach gazowych i smarnych powyżej 25%. Sprawa wyzyskania tych węglowodorów może więc mieć dla naszego nafciarstwa poważniejsze znaczenie. Powtóre węglowodory aromatyczne są dziś podstawą wytwarzania barwików sztucznych, materjałów wybuchowych i wielu innych produktów, ważnych dla dobrobytu i obrony Państwa. Normalne ich źródło, w postaci odpowiednich gatunków węgla kamiennego, posiadamy jedynie na naszych kresach południowo-zachodnich, prawie wyłącznie na Górnym Śląsku. Niepewność tych kresów pod względem strategicznym zmusza nas do szukania nowego źródła tych węglowodorów w ropie naftowej.

Zdajemy sobie dobrze sprawę z tego, że skromne nasze prace nie będą stały na wysokości wytkniętych tu na wstępie haseł. Uważamy jednak za swój obowiązek zrobić to, co potrafimy i możemy. Przykład nasz zachęci prawdopodobnie innych chemików i technologów, bardziej utalentowanych lub pracujących w szczęśliwszych od nas warunkach, do podjęcia dalszych prac w tym samym kierunku ogólnym i doprowadzi do szczęśliwego rozwiązania niejednego zagadnienia chemicznego i technologicznego.

Prace nasze dla różnych powodów — wśród których niepoślednią rolę odgrywa brak środków materjalnych dla zaopatrzenia naszej pracowni w niezbędne przyrządy i aparaty oraz brak stałych wykwalifikowanych współpracowników, — nie mogą rozwijać się systematycznie, według zgóry ułożonego planu. Nie chcąc odkładać ogłaszania naszych badań drukiem na termin nieokreślenie daleki, zmuszeni jesteśmy do podawania ich do wiadomości publicznej w miarę postępu prac, w porządku przeważnie chronologicznym, bez należytego uporządkowania ich kolejności „wewnętrznej".

W chwili oddawania do druku niniejszego „wstępu" mamy ukończone następujące prace:

1. Badanie t. zw. ekstraktu toluolowego (przy udziale pp. M. Struszyńskiego, R. Dobrowolskiego i R. Małachowskiego).

2. Badanie benzyny aromatycznej, fr. 90° — 120°: zawartość toluolu, bezpośrednie nitrowanie frakcji toluolowej, otrzymanie o- i p-nitrotoluolu; zawartość n-heptanu i metylocykloheksanu (przy udziale pp. R. Dobrowolskiego i B. Nowakowskiego).

3. Badanie benzyny aromatycznej, fr. 60° — 90°: zawartość benzolu, bezpośrednie nitrowanie frakcji benzolowej, otrzymanie nitro-benzolu; zawartość izo-heksanu, n-heksanu i cykloheksanu (przy udziale p. T. Zenftmanównej).

4. Otrzymywanie syntetycznego fenolu przez bezpośrednie sulfonowanie frakcji benzolowej benzyny (przy udziale p. A. Zettla).

5. Węglowodory aromatyczne lekkiej nafty, fr. 140°—220°: otrzymanie ich w czystej postaci; badanie fr. ksylolowej, stwierdzenie obecności m-, p- i o-ksylolu; stwierdzenie obecności naftalinu i metylo-naftalinów (przy udziale pp. M. Chanieckiego i J. Kaltenberga).

Na warsztacie znajduje się „ciąg dalszy“ węglowodorów aromatycznych nafty.

Główne wyniki pierwszych trzech prac były przez nas w krótkości podane do wiadomości publicznej na wiosnę r. 1922 w odczytach wygłoszonych we Lwowie na Zjeździe Gazowników oraz w Warszawie w Polskiem Towarzystwie Chemicznem.

Do naszych studjów techno-chemicznych nad Małopolskiemi ropami naftowemi mielibyśmy prawo zaliczyć także badania nasze nad pirogenacją ropy naftowej. Ze względu jednak na specjalny charakter oraz na szczególną doniosłość praktyczną tych badań rozpoczęliśmy ich druk już w r. 1921 w postaci oddzielnego cyklu.

PRACA I-sza.

BADANIE t. zw. „EKSTRAKTU TOLUOLOWEGO“

(OPRACOWANE WSPÓLNIE Z PP. M. STRUSZYŃSKIM, R. DOBROWOLSKIM I R. MAŁACHOWSKIM)

WSTĘP.

Znany z prac swych w dziedzinie ropy naftowej chemik rumuński Edeleanu opracował na lat kilka przed wojną, nową metodę chemicznego rafinowania destylatów ropy naftowej. Metoda ta, opisana w D. R. P. 216459, stosuje zamiast kwasu siarkowego *ciekły bezwodnik siarkawy*, który rozpuszcza łatwiej węglowodory aromatyczne i inne zasobne w węgiel, aniżeli węglowodory parafinowe lub naftenowe. Metoda ta miała na celu głównie

oczyszczanie destylatów rop bardziej zasobnych w węglowodory aromatyczne, np. niektórych rop rumuńskich i galicyjskich. Praktyczne zastosowanie miała znaleźć głównie do oczyszczania nafty, jako materjału oświetlającego; pozbawienie nafty nadmiaru węglowodorów aromatycznych odbija się dodatnio na jej właściwościach świetlnych. Praktyczne wykonanie metody polega na tem, że do nafty, oziębionej uprzednio do —10° dodaje się, w postaci deszczu, spływającego z góry, odpowiednią ilość (np. 1,3 cz. na 1 cz. nafty) ciekłego bezwodnika siarkawego również o $t = -10°$. Bezwodnik siarkawy, stykając się z naftą, rozpuszcza z pomiędzy jej składników głównie węglowodory aromatyczne, i spływa na dół, tworząc oddzielną warstwę pod warstwą oczyszczonej nafty. Po rozdzieleniu warstw poddaje się je, każdą z osobna, destylacji, ostatecznie pod próżnią, w celu wypędzenia z nich SO_2, który po przejściu przez sprężarkę i kondensator, zostaje skroplony i wraca do obiegu. Do ochładzania nafty i ciekłego SO_2 przy mieszaniu służy maszyna chłodnicza, pracująca za pomocą SO_2. Jako produkty oczyszczania otrzymuje się: oczyszczoną naftę i t. zw. „ekstrakt", składający się w głównej części z węglowodorów aromatycznych. Cała aparatura (której szczegółowszy opis i rysunek znaleźć można np. w „Ergänzungswerk zu Muspratts encyklopädischem Handbuch der technischen Chemie", I, 1. 72) przedstawia zamknięty system, tak że straty SO_2 mają być nieznaczne.

Nic nam nie wiadomo o tem, czy sposób ten wszedł do praktyki rafinowania nafty, w każdym razie szerszego zastosowania nie znalazł.

Natomiast w czasie wojny europejskiej sposób Edeleanu znalazł w państwie Austryjackiem zastosowanie do specjalnego celu, związanego z potrzebami wojny, mianowicie do otrzymywania t. zw. *ekstraktu toluolowego*. Oddawna wiadomo było, że ropy galicyjskie są względnie zasobne w węglowodory aromatyczne i że otrzymane z nich benzyny zawierają 10—15% benzolu, toluolu i ksyloli. Otóż odpowiednią frakcję benzyny aromatycznej traktowano ciekłym SO_2 i t. d., otrzymując tą drogą ekstrakt o zawartości „toluolu" ok. 50%. Ekstrakt ten przesyłano do fabryki materjałów wybuchowych w Blumau, gdzie go przerabiano na nitrozwiązki toluolu.

Urządzenie do ekstrakcji metodą Edeleanu posiadała między innemi jedna z galicyjskich rafinerji nafty. W rafinerji tej przeprowadzono w r. 1920 na wielką skalę próby otrzymywania ekstraktu toluolowego metodą Edeleanu. Dzięki uprzejmości zainteresowanych czynników miałem możność otrzymać do zbadania próbki uzyskanych przy tych próbach produktów.

1. Fabryczne rezultaty prób nad otrzymywaniem ekstraktu toluolowego.

Rafinerja pracowała według metody, opracowanej w czasie wojny europejskiej, stosownie do wskazówek otrzymanych od fabryki w Blumau. Przerabiano w czasie prób dwa gatunki benzyny, których pochodzenia nie udało mi się stwierdzić. Miały to być benzyny wysoce aromatyczne, posiadały

$d = 0{,}750$. Skład jednej z tych benzyn, według analiz, wykonanych w fabryce, podaje tablica I (str. 223); według przepisu benzyna ta, jako przeznaczona do otrzymywania toluolu, miała przechodzić w granicach 100—130°.

Ze 100 cz. przerobionej ogółem benzyny otrzymano według danych fabrycznych: ekstraktu całkowitego 19 cz. wagow. o $d = 0{,}806$—$0{,}807$; benzyny „oczyszczonej" 76,9 cz., poniesiono strat 4,0%. Ze 100 cz. ekstraktu całkowitego przez rektyfikację w aparatach kolumnowych otrzymano:

frakcji, wrzącej, według danych fabryki,	do	100°	22,5%
„ „ „ „ „	od	100—125°	71,6%
pozostałości w aparacie	>	125°	4,8%
straty			1,0%

Frakcję, wrzącą w granicach od 100—125° uważano za frakcję toluolową. za właściwy „ekstrakt toluolowy".

Tablica I podaje skład benzyny wyjściowej, benzyny oczyszczonej i ekstraktu całkowitego, według analiz fabrycznych.

TABLICA I.

Skład benzyny wyjściowej, ekstraktu i benzyny oczyszczonej

(Według danych fabrycznych).

Nazwa produktu		Benzyna wyjściowa	Ekstrakt całkowity	Benzyna oczyszczona
Ciężar właściwy		0,749	0,806	0,738
Początek wrzenia		93,5°	98°	87,5°
Destylatu:	do 100°	11,3%	1,0%	8,0%
„	100°—105°	29,3%	11,0%	17,3%
„	105°—110°	21,0%	22,0%	18,6%
„	110°—115°	16,3%	20,6%	17,6%
„	115°—120°	9,6%	18,6%	12,3%
„	120°—130°	8,6%	16,6%	16,6%
„	130°—140°	3,0%	7,3%	8,0% (130°—150°)
„	140°—150°	—	1,6%	
Pozostałość		0,7%	1,0%	1,5%
Straty		0,2%	0,3%	0,1%

2. Analizy otrzymanych produktów.

Do zbadania udało się nam otrzymać od fabryki następujące produkty: 1) benzynę wyjściową, 2) ekstrakt całkowity (oznaczmy go 0), 3) frakcję ekstraktu „do 100°" (oznaczamy ją 1), 4) frakcję „100—125°" (oznaczamy ją 2), 5) pozostałość od rektyfikacji i 6) benzynę „oczyszczoną". Niestety, okoliczności, wśród których były pobrane wszystkie te próby, nie dają nam gwarancji, że dotyczą one tego samego doświadczenia.

Dla wszystkich tych prób określiliśmy: 1) ciężar właściwy, $d^{15^0}/_{15^0}$, piknometrycznie, 2) spółczynnik załamania światła („refrakcją"), $n_D{}^{20^0}$, w refraktometrze Abbe'go firmy Zeiss'a, 3) liczbę bromową, przez mianowanie 25 cm^3 benzyny wobec 10 cm^3 H_2SO_4 (1 : 5) roztworem bromianu o mianie 1 $cm^3 = 0{,}00814$ Br, aż do slabo żółtego zabarwienia, nie znikającego po upływie 5 minut. 4) zawartość węglowodorów aromatycznych określaliśmy przez wstrząsanie równych objętości produktu i kwasu siarkowego dymiącego. Po wykonaniu licznych prób w celu znalezienia warunków wykonania reakcji (mocy kwasu i czasu wstrząsania), dających najściślejsze rezultaty, zatrzymaliśmy się na następującej modyfikacji. 25 cm^3 badanej benzyny czy ekstraktu wstrząsamy w przeciągu 1 godziny z 25 cm^3 kwasu siarkowego zawierającego 2,5 do 3% wolnego SO_3, w specjalnej biurecie połączonej z kolbką o $\sim$75 cm^3 i zaopatrzonej w szczelnie doszlifowany korek, dopełniamy kwasem siarkowym i odczytujemy pozostałą objętość benzyny po dojściu do stałej objętości. Próby, wykonane tą metodą nad mieszaninami benzyny (nie zawierającej aromatycznych węglowodorów), z określonemi ilościami czystego benzolu i toluolu, wykazały, że daje ona dostatecznie ścisłe rezultaty. Metodę tę stosujemy od kilku lat stale do określania węglowodorów aromatycznych w benzynach i naftach. Destylaty, zawierające nieco większą zawartość węglowodorów olefinowych, muszą być uprzednio oczyszczone zapomocą niewielkich (ok. 3—5%) ilości stężonego H_2SO_4. Oczywiście metoda ta nieposiada pretensji do całkowitej ścisłości. Przy bardzo niskiej (np. 3—4%) lub bardzo wysokiej zawartości (np. powyżej 60%) węglowodorów aromatycznych metoda ta daje rezultaty mniej ścisłe. 5) Ciężar właściwy i refrakcję po usunięciu węglowodorów aromatycznych określaliśmy po uprzedniem przemyciu resztki wodą, roztworem $NaOH$, wodą i wysuszeniu produktu.

Tablica II (str. 225) podaje zestawienie osiągniętych rezultatów.

Z danych tej tablicy wyciągamy następujące wnioski:

1) — Z ogólnej ilości węglowodorów aromatycznych, zawartych w benzynie wyjściowej, równej 13,2% objęt., do ekstraktu całkowitego przeszło ok. 9,2% [1]),

[1]) Ze 100 cz. wagowych pierwotnej benzyny otrzymano 19,1 cz. wag. ekstraktu, co po przerachowaniu na stosunki objętościowe (z uwzględnieniem ciężarów właściwych) daje: ze 100 cz. objęt. pierwotnej benzyny 17,7 cz. objęt. ekstraktu; zawartość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie = 51,7% objęt., a więc zawartość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie, licząc na 100 cz. objęt. pierwotnej benzyny $= \frac{17{,}7 \times 51{,}8}{100} = 9{,}2\%$.

TABLICA II.

Analizy produktów, uzyskanych przy otrzymywaniu ekstraktu toluolowego.

Nazwa produktu	Ciężar właściwy $d^{15^0}/_{15^0}$	Refrakcja $n_D^{20^0}$	Węglowod. aromatycz. % objętość.	Liczba bromowa	Po usunięciu aromat — Ciężar właściwy $d^{15^0}/_{15^0}$	Po usunięciu aromat — Refrakcja $n_D^{20^0}$
Benzyna wyjściowa	0,7493	1,4170	13,2%	0,22	0,7320	1,4067
Ekstrakt Nr. 0 (całkowity)	0,8071	1,4537	51,8%	0,40	0,7422	1,4118
Ekstrakt Nr. 1 (frak. „do 100⁰“)	0,7857	1,4400	40,4%	0,36	0,7320	1,4067
Ekstrakt Nr. 2 (frak. „100⁰—125⁰“)	0,8081	1,4548	54,0%	0,38	0,7396	1,4096
Ekstrakt Nr. 3 (pozost. od rektyf.)	0,8485	1,4807	73,5%	0,45	0,7766	1,4301
Benzyna oczyszczona	0,7369	1,4094	5,3%	0,13	0,7311	1,4057

czyli ok. 70% całkowitej ilości, reszta zaś, tj. 4%, czyli około 30% całkowitej ilości, pozostała w benzynie oczyszczonej ewentualnie poszła na straty.

Ekstrahowanie węglowodorów aromatycznych z benzyny ciekłym SO_2 jest prawdopodobnie wynikiem rozdziału ich między dwoma rozpuszczalnikami: benzyną bezaromatyczną i ciekłym SO_2. Przez jednorazową ekstrakcję ilością SO_2 równą (prawdopodobnie) ilości benzyny (objętościowo), węglowodory aromatyczne podzieliły się między dwa rozpuszczalniki w stosunku 0,70 : 0,30. Odpowiadałoby to, przy uwzględnieniu stężeń węglowodorów aromatycznych w benzynie oczyszczonej i ciekłym SO_2, spółczynnikowi rozdziału:

$$K = \frac{C \text{ w benz. ocz.}}{C \text{ w } SO_2} = \frac{5,6}{10,6} = 0,53 \ ^{1)}.$$

[1]) Stężenia wyrażone są w %-tach objęt. liczonych na 100 cz. objęt. rozpuszczalnika. A więc: C w benz. ocz. $= \frac{5,3 \times 100}{100 - 5,3} = 5,6\%$. Ilość SO_2 (objęt.) = ilości (objęt.) bezaromatycznej benzyny, a więc: $100 - 13,2 = 86,8$ cz. objęt. na 100 cz. objęt. pierwotnej benzyny. Stąd: C w $SO_2 = \frac{9,2 \times 100}{86,8} = 10,6\%$.

Spółczynnik K ulega oczywiście zmianie ze zmianą gatunku ropy oraz przy przejściu od jednego destylatu do drugiego. Ekstrahowanie węglowodorów aromatycznych z benzyny podlega zapewne wogóle prawom rozdziału substancyj między dwoma rozpuszczalnikami. To też, chcąc np. osięgnąć bardziej całkowitą ekstrakcję węglowodorów aromatycznych z benzyny, należałoby: albo zwiększyć ilość użytego SO_2 albo, co lepiej, kilkakrotnie działać na benzynę odpowiednio mniejszą ilością SO_2.

Podajemy tu w ogólnej formie rozwiązanie zadania o ekstrakcji substancji jednym rozpuszczalnikiem z drugiego, np. węglowodorów aromatycznych ciekłym SO_2 z benzyny:

C — początkowe stężenie substancji w rozpuszczalniku drugim (w benzynie) [1].

α — stosunek objętości pierwszego rozpuszczalnika (SO_2) do drugiego (benzyny).

$X_1, X_2, X_3, \ldots . X_n$ — stężenie substancji w pierwszym rozpuszczalniku (SO_2) po pierwszej, drugiej, ... n-tej ekstrakcji.

K — stała rozdziału, równa stosunkowi stężeń substancji w drugim rozpuszczalniku (benzynie) do stężenia w pierwszym (SO_2).

$C_1, C_2, C_3, \ldots . C_n$ — stężenie substancji w drugim rozpuszczalniku (benzynie) po pierwszej, drugiej, ... n-tej ekstrakcji.

n — liczba ekstrakcyj.

Pamiętając, że

$$K = \frac{C_1}{X_1} = \frac{C_2}{X_2} = \ldots . \frac{C_n}{X_n};$$

a

$$C_1 = C - \alpha . X_1,$$

$$K = \frac{C - \alpha . X_1}{X_1}$$

skąd

$$X_1 = \frac{C}{K + \alpha},$$

znajdujemy, że

$$X_n = C . \frac{K^{n-1}}{(K + \alpha)^n},$$

oraz

$$C_1 = \frac{C . K}{K + \alpha}$$

i

$$C_n = C . \left(\frac{K}{K + \alpha}\right)^n.$$

Rozwiązanie to dotyczy, oczywiście, przypadku, kiedy użyte rozpuszczalniki są w sobie wzajemnie nierozpuszczalne.

Z obliczenia wypadłoby np., że benzyna o 13,2% węglowodorów aromatycznych, ekstrahowana jednorazowo ($n = 1$) zapomocą ilości SO_2, równej

[1]) Stężenia wyrażone są w stosunku do objętości rozpuszczalnika.

podwójnej ilości benzyny ($\alpha = 2$), dałaby benzynę oczyszczoną o $\sim$ 3,2% węglowodorów aromatycznych. Ta sama benzyna, ekstrahowana czterokrotnie tą samą ogólną ilością benzyny, lecz podzieloną na 4 porcje ($\alpha = 0,5\%$; $n = 4$) dałaby pozostałą benzynę o $\sim$ 1,0% węglowodorów aromatycznych.

2) — Zawartość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie wynosi około 52% objętościowych, a więc obok nich zawiera ekstrakt około 48% węglowodorów aromatycznych (naftenowych i parafinowych). Procentowa zawartość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie zależy, oczywiście, głównie od rozpuszczalności węglowodorów niearomatycznych w ciekłym SO_2.

W przypuszczeniu, że użyta do ekstrakcji objętość SO_2 równała się objętości benzyny (bezaromatycznej), możnaby wyliczyć tę rozpuszczalność na

$$K' = \frac{0,48 \times 17,7 \times 100}{86,8} \sim 10 \text{ obj. w } 100 \text{ obj. } SO_2.$$

Procentowa zawartośc węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie, M, w ogólnej formie, da się w przybliżeniu określić, jak następuje:

po pierwszej ekstrakcji: $$M_1 = \frac{100 \,.\, X_1}{X_1 + K'} = \frac{100 \,.\, C}{C + K' \, (K + \alpha)},$$

zaś po n-tej ekstrakcji (w n-tym ekstrakcie):

$$M_n = \frac{100 \,.\, C \,.\, K^{\,n-1}}{C \,.\, K^{\,n-1} + K' \, (K + \alpha)^n}.$$

Z tego przybliżonego wzoru widać, że większa procentowość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie da się osięgnąć: *a)* przy większem stężeniu (C) węglowodorów aromatycznych w wyjściowej benzynie; *b)* przy mniejszym spółczynniku K, t. j. spółczynniku rozdziału węglowodorów aromatycznych między benzyną i SO_2; *c)* przy mniejszym spółczynniku α, tj. stosunkowej, względem benzyny, ilości użytego SO_2; *d)* przy mniejszym K', tj. spółczynniku rozpuszczalności węglowodorów aromatycznych w SO_2. Z każdą następną ekstrakcją benzyny procentowość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie będzie się zmniejszała.

Z punktu *a)* wynika, że wyższe destylaty ropy (ciężka benzyna, nafta), zawierające, według naszych badań, więcej węglowodorów aromatycznych [1]), powinny dawać ekstrakty o wyższej zawartości aromatycznych. Sprawdza się to założenie w naszym przypadku na zawartości węglowodorów aromatycznych w różnych frakcjach ekstraktu, otrzymanych przy fabrycznej rektyfikacji, a więc: we frakcji „do 100°" — 40,4%, we frakcji „100°—125°" — 54,0%, w pozostałości — 73,5%.

Wynika też z tegoż punktu *a)*, że chcąc otrzymać z danego surowca, np. z benzyny, ekstrakt o wyższej zawartości węglowodorów aromatycznych,

---

[1]) Np. według naszych badań zawartość węglowodorów aromatycznych w benzynie 90°—120° wynosi ok. 12%, w benzynie 120°—150° około 16%, w lekkiej nafcie 150°—220° ok. 25%.

należałoby otrzymany pierwszy ekstrakt poddać powtórnej ekstrakcji, ewentualnie powtórzyć tę operację kilkakrotnie. Przy każdem takiem oczyszczaniu ekstraktu od węglowodorów niearomatycznych tracilibyśmy jednak w pozostałości od ekstrakcji część węglowodorów aromatycznych. Wogóle dwa zadania technologiczne: pierwsze — wydobycie z benzyny możliwie znacznej ilości węglowodorów aromatycznych, drugie zaś — otrzymanie ekstraktu możliwie wysokoprocentowego, — są sprzeczne między sobą przy wykonaniu perjodycznem, natomiast dałyby się pogodzić przez wykonanie ciągłe, na zasadzie przeciwprądu między benzyną i ciekłym SO_2.

Z rozważań naszych i wzorów wynikają też wskazówki dla poszukiwania innych, oprócz ciekłego SO_2, rozpuszczalników, nadających się do ekstrakcji węglowodorów aromatycznych z destylatów ropy. Rozpuszczalnik taki powinien: 1) posiadać możliwie niski spółczynnik rozpuszczalności względem węglowodorów niearomatycznych; 2) możliwie niski spółczynnik rozdziału węglowodorów aromatycznych między destylatem (benzyną) a użytym rozpuszczalnikiem. Pozatem powinien, oczywiście, różnić się znacznie co do punktu wrzenia od destylatu, tj. albo wrzeć znacznie niżej od destylatu, albo też znacznie wyżej, a to w celu umożliwienia oddzielenia go od węglowodorów. Ciekły bezwodnik siarkawy, należy to przyznać, w dostatecznej mierze czyni zadość wszystkim tym warunkom. Posiada jednak też strony ujemne, utrudniające zastosowanie go w praktyce. Jako ciało w zwykłej temperaturze i ciśnieniu gazowe zmusza do pracy w temperaturach ok. — 10°, a więc do stosowania maszyny chłodniczej. Jako ciało o właściwościach kwasowych wymaga zastosowania odpornych na kwas materjałów i środków ostrożności, zabezpieczających pracujących ludzi od przykrych jego, w postaci gazu czy cieczy, właściwości.

3) — Należy zwrócić uwagę na znaczną różnicę $d^{15^0}/_{15^0}$ i $n_D{}^{20}$ dla benzyny wyjściowej i benzyny oczyszczonej: 0,7493 oraz 1,4170 przed i 0,7369 oraz 1,4094 po ekstrakcji. Spadek ten tłumaczy się, jak to każdy rozumie, przez usunięcie znacznej części węglowodorów aromatycznych, które jak wiadomo posiadają znacznie wyższy d i n_D, aniżeli węglowodory naftenowe, a tembardziej parafinowe. Dla przypomnienia podajemy tabliczkę, zestawiające d i n_D dla głównych węglowodorów benzyny, wrzących w granicach 90° - 130°:

	P. wrz.	$d^{20^0}/_{4^0}$	$n_D{}^{20^0}$	
Heptan (normalny)	98°—99°	0,6836	1,3881	
Oktan (normalny)	125°—126°	0,7022	1,4007	(15,1°)
Metylocykloheksan	101°—102°	0,7695	1,4230	
		$d^{15^0}/_{15^0}$		
Toluol	110,4°	0,8718	1,4962	

Zwraca też uwagę porównanie d i n_D dla benzyny wyjściowej i ekstraktu oraz benzyny oczyszczonej po usunięciu z nich (przez dymiący H_2SO_4) węglowodorów aromatycznych.

	$d^{15^\circ}/_{15^\circ}$	$n_D^{20^\circ}$
Benzyna wyjściowa	0,7320	1,4067
Ekstrakt 0	0,7422	1,4118
Benzyna oczyszczona	0,7311	1,4057

Otóż ekstrakt posiada d i n_D po usunięciu węglowodorów aromatycznych wyraźnie wyższe, aniżeli benzyna wyjściowa; benzyna zaś oczyszczona nieco niższa od benzyny wyjściowej. Świadczy to o tem, że przez działanie ciekłego SO_2 z benzyny pierwotnej, oprócz węglowodorów aromatycznych, została usunięta pewna ilość innych węglowodorów o wyższym ciężarze właściwym i refrakcji. Będą to prawdopodobnie węglowodory naftenowe, których rozpuszczalność w ciekłym SO_2 jest widocznie większa aniżeli węglowodorów parafinowych.

Ten sam szereg cyfr d i n_D po usunięciu węglowodorów aromatycznych świadczy też wyraźnie o względnej zasobności naszych benzyn w węglowodory naftenowe obok parafinowych, mamy tu bowiem d i n_D znacznie wyższe aniżeli wypadałoby to dla benzyn czysto parafinowych, wrzących w tych samych granicach temperatur.

3. Rektyfikacja ekstraktu. Wykresy refrakcji i ilości destylatów.

Dalsze badanie ekstraktu toluolowego miało głównie dać odpowiedź na szereg pytań, ważnych ze względów praktycznych — zastosowania ekstraktu do otrzymywania nitrozwiązków toluolu. W tym celu mieliśmy się przedewszystkiem przekonać, czy „ekstrakt 2“, określony przez fabrykę, jako frakcja „100°—125°“, przydatna do nitrowania na nitrotoluole, zawiera rzeczywiście z węglowodorów aromatycznych tylko toluol, czy też obok niego także benzol i ksylole? Jakie są ilości tych węglowodorów? Dalej, czy nie potrzebuje ta frakcja (ekstrakt 2) dalszej rektyfikacji, bądź to w celu uwolnienia od benzolu i ksyloli, bądź to w celu zwiększenia stężenia toluolu?

Nareszcie miało się dokonać próby nitrowania frakcji toluolowej ekstraktu na jedno-, dwu- i trójnitrotoluole, w celu dokładnego opracowania sposobu fabrycznego postępowania oraz zbadania własności otrzymanych nitrozwiązków, a szczególniej trójnitrotoluolu (trotylu).

Dla otrzymania odpowiedzi na pierwsze z postawionych pytań wybraliśmy drogę starannej rektyfikacji, połączonej z określaniem spółczynnika refrakcji destylatów i ich ilości. Wydała się nam ta droga najpewniejszą i najprędzej prowadzącą do celu, ponieważ dawała jednocześnie wskazania co do wykonania dalszej rektyfikacji ekstraktu, o ileby się ona okazała potrzebną czy to dla otrzymania frakcji toluolowej wolnej od benzolu i ksyloli czy to dla wzbogacenia ekstraktu w toluol.

Sposób wykonania rektyfikacji. Jako t. zw. w pracowniach chemicznych „deflegmator“ stosujemy od lat wielu bardzo dobrze działające „kolumny rektyfikacyjne“, napełnione ciętym na krótkie kawałki (słupki) grubym drutem aluminjowym, według wskazówek podanych w swoim czasie przez D. Gadaskina[1]). Kolumna zaopatrzona jest u góry w deflegmator, bądź powietrzny — dla wysoko wrzących cieczy, bądź wodny — dla cieczy niskowrzących. Zastosowanie deflegmatora wodnego, trudnego do zregulowania, uważamy zresztą za praktyczne w zastosowaniu dopiero przy rektyfikacji większych ilości płynu z użyciem kolumny o większych wymiarach. Sama kolumna powinna być otulona, szczególniej starannie przy cieczach wysoko wrzących. Ażeby znaczne ilości flegmy spływające przez kolumnę do kolby nie „zalewały“ kolumny, wstawia się do kolumny, w miejscu zwężenia przy przejściu do rurki prowadzącej do kolby, stożek w postaci swobodnie z drutu glinianego lub miedzianego czy też ze szklanej pałeczki zwiniętej spirali, o wolnych przejściach między zwojami. Stożek ustawia się do góry wierzchołkiem, opierając go podstawą na krawędzi przejścia do zwężonej części kolumny. Stożek ułatwia spływanie flegmy po ściankach rury, środek zaś pozostaje wolny dla podnoszących się z dołu par.

Kolumny takie, o rozmaitych wymiarach, aż do nawpół fabrycznych, wielokrotnie były przez nas stosowane do najrozmaitszych celów i zawsze z całkowitem powodzeniem. Bacznie polecamy je uwadze tych kolegów, którzy częściej mają do czynienia z rektyfikacją większych ilości płynów.

Efekt rektyfikacji zależy, jak wiadomo, w znacznym stopniu od szybkości rektyfikacji, która nie powinna być dla danej kolumny zbyt znaczną. Pracując z kolumną wysoką ok. 40 *cm* o średnicy 3,5 *cm* rektyfikujemy z szybkością 1 kropli na sekundę. Szybkość ta powinna być możliwie równomierna, to też regulowanie ogrzewania jest jedną z ważnych czynności. Płyny łatwo lotne rektyfikujemy na piecyku elektrycznym, regulując szybkość rektyfikacji zapomocą opornicy.

a) Rektyfikacja ekstraktu całkowitego (0).

I rektyfikacja. Wzięto 4 *l* ekstraktu. Zebrano destylaty w postaci czterech frakcyj: 1) do 90°; 2) 90°—120°; 3) 120°—140° oraz 4) pozostałości powyżej 140°. W czasie destylacji odnotowywano co 5° ilość destylatu oraz brano maleńkie próbki do określenia refrakcji destylatu, odpowiadającego danej temperaturze.

Zestawienie ilości otrzymanych frakcyj wskazuje nam Tablica III (str. 231).

Już z danych tej I rektyfikacji widzimy, że ekstrakt całkowity zawiera znaczne ilości frakcyj wrzących poniżej i powyżej frakcji toluolowej (90°—120°), a więc frakcyj: benzolowej i szczególniej ksylolowej.

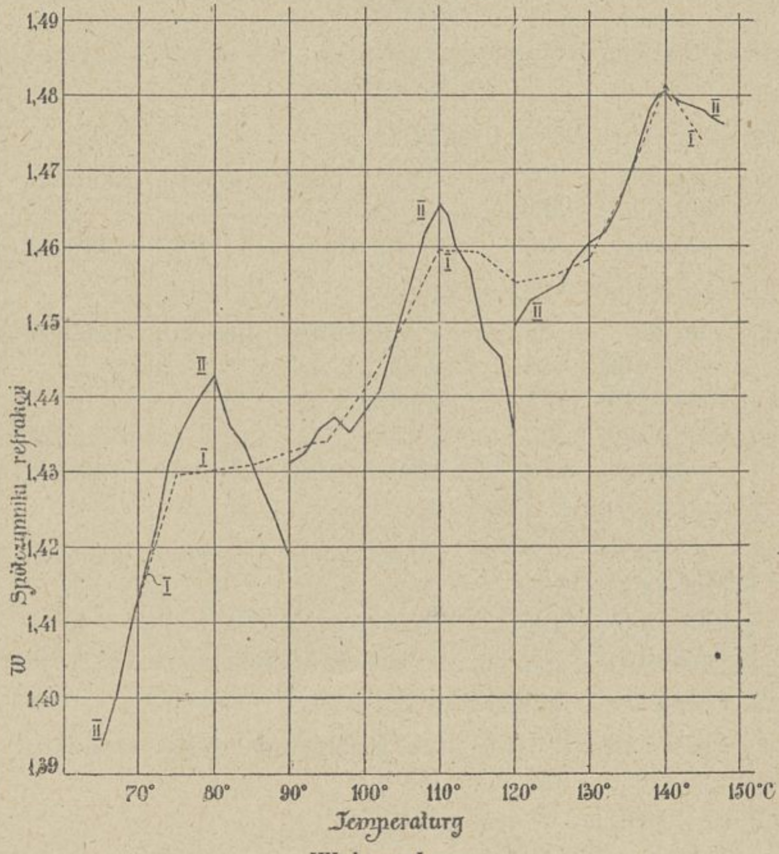
---

[1]) Żurn. Rusk. Fiz. Chim. Obszcz. r. 1909, str. 66.

TABLICA III.

Ilości destylatów, otrzymanych przy I rektyfikacji ekstraktu całkowitego.

1. Frakcja	do 90°	435 cm^3	10,9%	objęt.
2. „	90°—120°	2495 „	62,4%	„
3. „	120°—140°	770 „	19,2%	„
4. Pozostałość	> 140°	290 „	7,2%	„
5. Straty		10 „	0,3%	„



Wykres I-szy.
Rektyfikacja ekstraktu toluolowego.
I—I krzywa refrakcji po I rektyfikacji
II—II „ „ „ II „

Wykres I podaje krzywą *I—I* refrakcji destylatów w zależności od temperatury. Widzimy, już na niej 2 maksyma refrakcji: pierwsze w temperaturze 110°—115° (refrakcje oznaczano co 5°), drugie w 140°. Maksyma te odpowiadają, oczywiście, maksymalnej zawartości: pierwsze — toluolu, drugie ksyloli.

II rektyfikcja. Rektyfikowano po kolei frakcje: do 90°, 90°—120°, 120°—140° i pozostałość po I rektyfikacji, doprowadzając destylację dla każdej frakcji do granicznej jej temperatury (np. dla frakcji 90°—120° do 120°), poczem łączono pozostałość z następną frakcją i prowadzono rektyfikację dalej.

Zbierano frakcje co 10°. Co 2° odnotowywano ilość destylatu i brano próbki do określenia spółczynnika refrakcji.

Zestawienie ilości poszczególnych destylatów podaje Tablica IV.

TABLICA IV.

Ilości destylatów, otrzymanych przez II rektyfikację ekstraktu całkowitego.

I. Z frakcji do 90° z I rektyfikacji:

1.	Frakcji	do 80°	205 *cm*³	5,1%	objęt. pierwotn. ekstraktu
2.	„	80°—90°	97 „	2,4%	„ „ „
3.	„	pozostał.	96 „	dodano do frakcji II (90°—120°) z I rektyfik.	

II. Z frakcji 90°—120°:

1.	Frakcji	do 90°	88 *cm*³	2,2%	objęt. pierwotn. ekstraktu
2.	„	90°—100°	615 „	15,4%	„ „ „
3.	„	100°—110°	1375 „	34,4%	„ „ „
4.	„	110°—120°	380 „	9,5%	„ „ „
5.	„	pozostał.	120 „	dodano do frakcji III (120°—140°) z I rektyfik.	

III. Z frakcji 120°—140°:

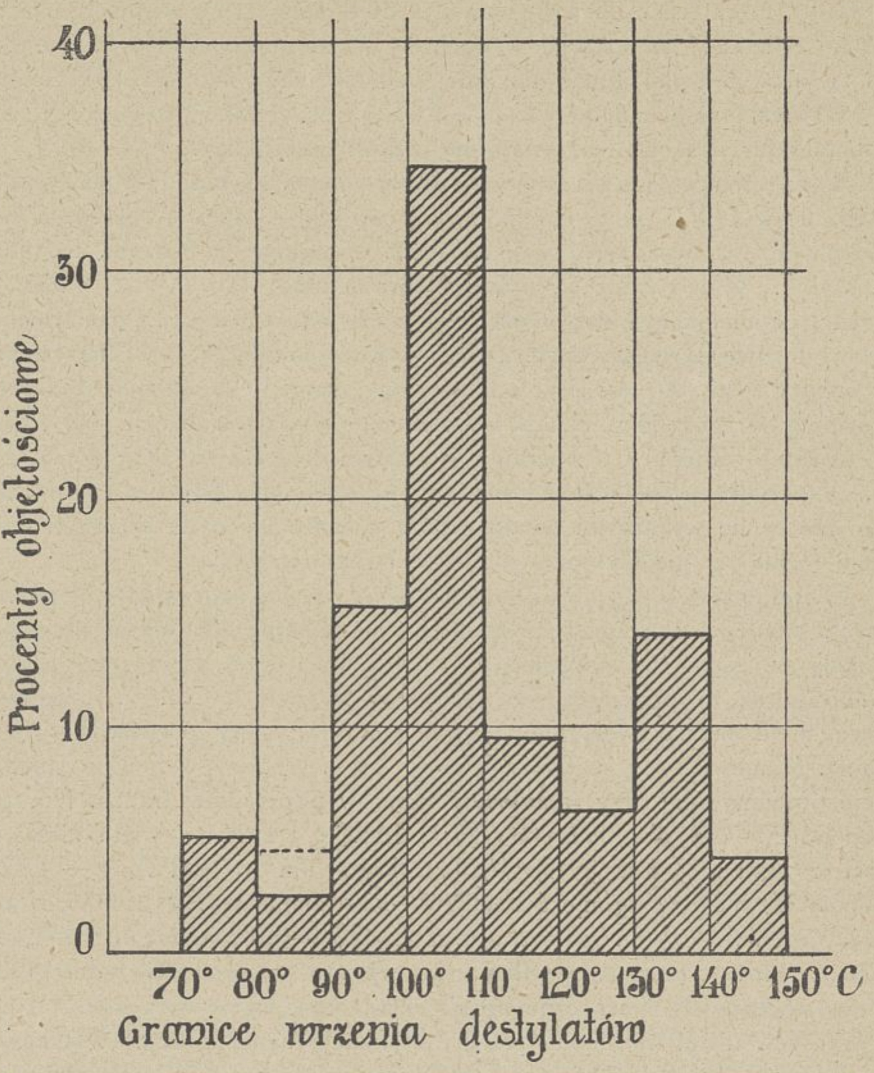
1.	Frakcji	do 120°	18 *cm*³	0,4%	objęt. pierwotn. ekstraktu
2.	„	120°—130°	250 „	6,2%	„ „ „
3.	„	130°—140°	562 „	14,0%	„ „ „
4.	„	pozostał.	45 „	dodano do IV frakcji (> 140°) z I rektyfik.	

IV. Z frakcji powyżej 140°:

1.	Frakcji	140°—150°	170 *cm*³	4,2%	objęt. pierwotn. ekstraktu
2.	Pozostał.	> 150°	160 „	4,0%	„ „ „
	Straty przy I i II rektyf.		80 „	2,0%	

Wykres II-gi, ułożony według danych tej tablicy, przedstawia poglądowo skład ekstraktu całkowitego (str. 233).

Dane tablicy i wykres prowadzą do wniosku, że ekstrakt całkowity, oprócz frakcyj niewątpliwie toluolowych (100°—110°, 110°—120°), tworzących w sumie 44,3% zawiera znaczne ilości frakcji benzolowej (do 80° i 80°—90°): 9,7% oraz frakcyj ksylolowych (130°—140° i 140°—150°): 18,2%, a prócz tego frakcyj przejściowych od benzolowej do toluolowej (90°—100°): 15,4%, od toluolowej do ksylolowej (120°—130°): 6,2% oraz pozostałości powyżej 150°: 4,0%.



Wykres II-gi.
Skład ekstraktu toluolowego.

Dowodziłoby to, że użyta do ekstrakcji benzyna wyrektyfikowana była w niewłaściwych granicach (sprawdzeniem tego przypuszczenia zajęliśmy się w jednej z następnych prac), szczególniej, że niepotrzebnie przesunięta została górna granica wrzenia znacznie powyżej 120°.

Zresztą, wolno też zrobić przypuszczenie, że wybór benzyny uczyniony był zgodnie z dawniejszemi wskazówkami austryjackich fabryk materjałów wybuchowych, które prawdopodobnie przez ostateczną rektyfikację otrzymanego w ten sposób ekstraktu uzyskiwały z niego, oprócz właściwej frakcji

toluolowej, także frakcję ksylolową, a otrzymany z niej technicznie czysty m-ksylol nitrowały na materjał wybuchowy, zastępujący trotyl (t. zw. ksylil czyli trójnitro-m-ksylol) [porównaj dalej badania nasze nad frakcją ksylolową].

Wykres I daje nam krzywą II—II zależności refrakcji, oznaczonej co 2^0, od temperatur wrzenia dla destylatów przy II rektyfikacji.

Wykres ten posiada już trzy ostro zarysowane maksyma: 1) w 80^0 — $n_D{}^{20}$ = 1,4428, 2) w 110^0 — $n_D{}^{20}$ = 1,4655 i 3) w 140^0 — $n_D{}^{20}$ = 1,4804, a więc, niewątpliwie, odpowiadające maksymalnym stężeniom 1) benzolu, 2) toluolu i 3) ksyloli. Widzimy też na wykresie dwa minima: 1) w 90^0 i 2) w 120^0, odpowiadające minimalnym stężeniom węglowodorów aromatycz., a maksymalnym węglowodorów niearomatycznych (parafinowych i naftenowych). Charakte krzywej między 90^0 i 100^0 jest jeszcze niewyraźny, mamy tu zagadkowe dodatkowe maksymum 96^0 może jako rezultat nierównomiernego prowadzenia rektyfikacji).

Wykres refrakcji i temperatur w każdym razie bardzo poglądowo wskazuje, że rektyfikacja, połączona z łatwemi do wykonania określeniami refrakcji, może dać cenne wskazówki co do składu mieszaniny, o ile składniki dostatecznie różnią się między sobą co do wielkości refrakcji.

Charakterystyczne góry i doliny wskazują miejsca nagromadzenia poszczególnych składników. W miarę podnoszenia się stężenia składników wierzchołki gór stają się coraz to wynioślejsze i coraz to ostrzej zarysowane (iglice), a doliny coraz to przepaścistsze (porównaj wykresy I i V). Z rozpatrzenia krzywej II—II można wyciągnąć ciekawy wniosek, który potwierdziły dalsze badania. Mianowicie, że najbardziej czyste, t. j. zasobne w pewien składnik, frakcje otrzymuje się przy rektyfikacji ogonów poprzedniej frakcji. Np. ogon frakcji do 90^0 dał dla temperat. 90^0 refrakcję 1,4184, o wiele niższą niż początek następnej frakcji (90^0—120^0), który dla 90^0 dał $n_D{}^{20}$ — 1,4312; podobnie dla 120^0 w ogonie frakcji 90^0—120^0 mamy $n_D{}^{20}$ = 1,4356, o wiele niższą, niż dla 120^0 na początku frakcji 120^0—140^0 gdzie $n_D{}^{20}$ = 1,4492. Można to sobie z łatwością wytłumaczyć przez to, że ogon poprzedniej frakcji nie zawiera (zawiera nieznaczne ilości) składników wyżej wrzących, od niżej zaś wrzących został uwolniony przez rektyfikację danej frakcji. Własność ta mogłaby niekiedy znaleść zastosowanie przy rektyfikacji w celu otrzymania możliwie czystego składnika.

Zwraca też na wykresie uwagę fakt, że każdy następny wierzchołek jest znacznie wyższym od poprzedniego, a więc toluolowy od benzolowego, a ksylolowy od toluolowego. Refrakcje benzolu, toluolu i ksyloli różnią się między sobą wogóle nieznacznie; refrakcja benzolu jest nawet wyższa od refrakcji toluolu i m- i p- ksyloli. Podwyższanie się refrakcji składników niearomatycznych, w miarę podwyższania punktów wrzenia, niewątpliwie wpływające na podwyższenie wierzchołków, nie jest jednak tak znaczne, ażeby wytłumaczyć tak znaczną różnicę wyniesienia. Pozostaje, jako najprawdopodobniejsze, przypuszczenie o większej zasobności w węglowodory aro-

matyczne frakcyj wyżej wrzących, a więc ksylolowej w porównaniu z toluolową, a toluolowej w porównaniu z benzolową. Bezpośrednie określenia węglowodorów aromatycznych dla frakcyj najzasobnieiszych: *a)* w benzol, *b)* w toluol i *c)* w ksylole potwierdziły słuszność tego przypuszczenia.

Np. 1) Frakcja 70°—90° (benzolowa):

Zawartość aromat. = ∾ 33% objęt.

2) Frakcja 100°—120° (toluolowa) po II rektyfikacji:

Zawartość aromat. = ∾ 54,0% objęt.

3) Frakcja 130°—140° (ksylolowa):

Zawartość aromat. = ∾ 70,0% objęt.

Zawartość aromatycznych w miejscach maksymalnego stężenia (80°, 110°, 140°), której nie określaliśmy bezpośrednio, da się w przybliżeniu obliczyć[1]):

dla 80°	na ok.	37%	objęt.	benzolu,
„ 110°	— „	65%	„	toluolu
„ 140°	— „	79,5%	„	ksyloli.

W podobny sposób obliczyliśmy zawartość węglowodorów aromatycznych w poszczególnych frakcjach, co 2°, dla frakcyj 100°—120°. Uwzględniając znalezioną przez rektyfikację ilość tych frakcyj wyliczyliśmy dla frakcyj co 2° ilość zawartego w nich węglowodoru aromatycznego absolutną, oraz w procentach od ekstraktu. Patrz tablicę V. (na str. 236).

Zestawienie danych tablicy V podajemy także na wykresie III. (str. 237).

Dane tablicy i wykresu wskazują nam wyraźnie, że główna ilośc toluolu zbiera się we frakcji 100°—110°, mianowicie 18,23% od ekstraktu lub 77,6% od całej ilości toluolu[2]), frakcja zaś 110°—120° zawiera znacznie mniejszą ilośc toluolu (22,4% ogólnej), szczególniej powyżej 116°. Znajduje to wytłu-

---

[1]) Procentowa zawartość węglowodorów aromatycznych we frakcji o znanym n_D da się w przybliżeniu obliczyć jak następuje. Ponieważ refrakcja jest własnością adytywną, przeto w mieszaninie 2-ch składników o refrakcjach n_1 i n_2, posiadającej refrakcję = n, procentowa zawartość składnika 1-go wyrazi się wzorem:

$$m = \frac{(n - n_2) \cdot 100}{n_1 - n_2}$$

n_1 — dla węglowodorów aromatycznych równa się ok. 1,500

n_2 — dla benzyny pozostałej po usunięciu aromatycznych, przyjęliśmy na zasadzie szeregu oznaczeń dla frakcji benzolowej w 80° = 1,4100,

„ toluolowej (w 110°) = 1,4119,

„ ksylolowej (w 140°) = 1,4172.

Obliczenia dokonane według tego wzoru dostatecznie zgadzały się z bezpośredniemi oznaczeniami.

[2]) bez uwzględnienia toluolu zawartego we frakcjach 90°—100° i > 120.

maczenie w nieznacznej ilości frakcyj wrzących powyżej 110°, a szczególniej powyżej 116°.

TABLICA V.

Obliczenie ilości toluolu, zawartego w poszczególnych frakcjach ekstraktu od 100° — 120°, po II rektyfikacji.

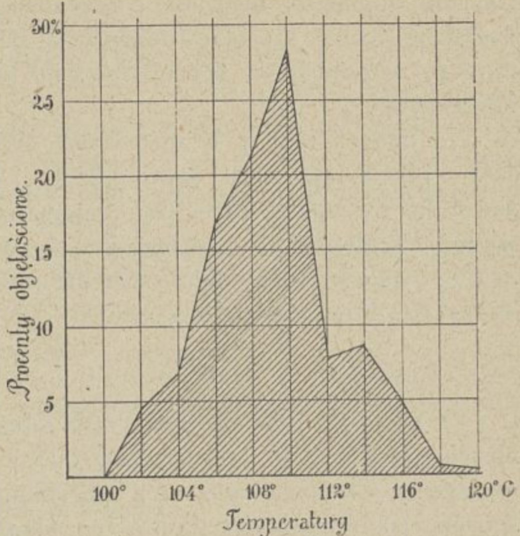
Nr. frakcji	Granice wrzenia frakcji	Ilość frakcji cm^3	Zawartość toluolu % objętośc.	Zawartość „benzyny" % objętośc.	Ilość toluolu cm^3	% toluolu od ekstraktu	% toluolu od całkowitej jego zawart.
1	100°—102°	125 cm^3	35,6%	64,4%	44,7 cm^3	1,12%	4,8%
2	102°—104°	155 „	41,6 „	58,4 „	64,5 „	1,61 „	6,8 „
3	104°—106°	320 „	49,0 „	51,0 „	156,8 „	3,92 „	16,7 „
4	106°—108°	350 „	56,4 „	43,6 „	197,4 „	4,93 „	21,0 „
5	108°—110°	425 „	62,6 „	37,4 „	266,0 „	6,65 „	28,3 „
6	110°—112°	120 „	61,8 „	38,2 „	74,2 „	1,85 „	7,8 „
7	112°—114°	145 „	56,4 „	43,6 „	81,8 „	2,04 „	8,7 „
8	114°—116°	95 „	48,6 „	51,4 „	46,2 „	1,15 „	4,9 „
9	116°—118°	13 „	41,2 „	58,8 „	5,3 „	0,13 „	0,6 „
10	118°—120°	7 „	33,5 „	66,5 „	2,3 „	0,05 „	0,3 „
	Ogółem:	1.755 cm^3			939,2 cm^3	23,45%	100,0%

Oczywiście toluol zawarty jest i we frakcjach wrzących poniżej 100° (90°—100°) i powyżej 120°. Ponieważ jednak frakcje te mogą z drugiej strony zawierać też: pierwsza benzol, a druga ksylole, lepiej więc nie używać ich do nitrowania na czyste nitrotoluole lub też dopiero po poddaniu ich dalszym rektyfikacjom. Zresztą frakcja 120°—125° jest bardzo nieznaczną (1% od ekstraktu) i odrzucając ją tracimy znikomą ilość toluolu. Natomiast frakcja 90°—100° jest dosyć znaczną (15,4%) i strata toluolu w niej zaważyć już może na jego wydajności. W dalszym ciągu pracy poddaliśmy wobec tego frakcję tę dalszemu badaniu (patrz rozdział 5-ty).

Procentową zawartość toluolu we frakcjach 100°—110° i 110°—120° określono na: 53,0% objętościowych we frakcji 100°—110° i 55,2% obję-

tościowych we frakcji 110°—120°; n_D^{20} dla frakcji: 100°—110° = 1,4541, a dla frakcji 110° - 120° = 1,4550.

Z danych tablicy V widzimy też, że gdybyśmy, w celu otrzymania większego stężenia toluolu, wzięli do nitrowania tylko frakcje 108°—110° i 110°—112°, zawierające razem 36,1% całego toluolu, osiągnęlibyśmy stężenie ok. 62,5% objętośc., ponosząc jednocześnie stratę 63,9% całego toluolu!

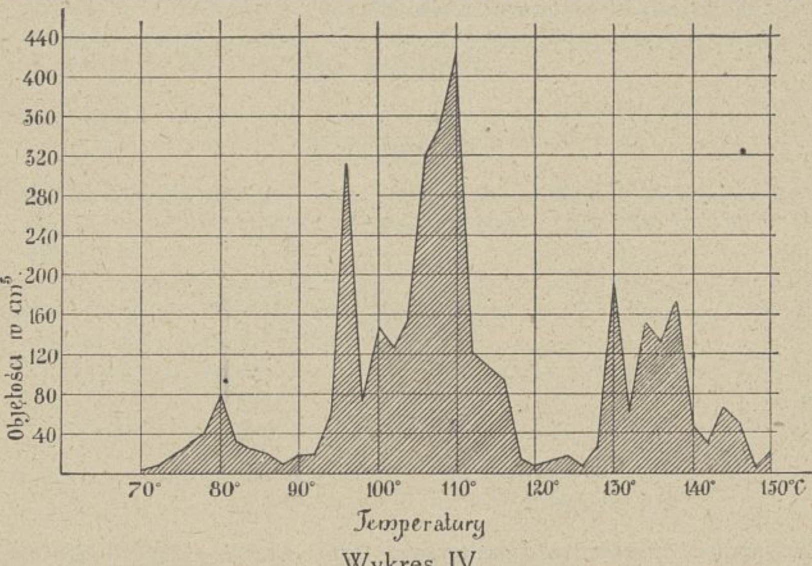


Wykres III.

Druga rektyfikacja ekstraktu.
Ilości toluolu w % od ogólnej.

Dodanie frakcyj 104°—108° i 112°—116°, dałoby ekstrakt o 57,0% toluolu i 82,5% całej jego ilości. O ile więc rektyfikacja nie zostałaby posunięta dalej, aniżeliśmy to przez II-gą rektyfikację osiągnęli, praktycznie należałoby doradzać branie do nitrowania frakcji 100°—110° i 110°—120°.

Wykres IV podaje nam zależność ilości destylatów, wziętych co 2°, od temper. wrzenia. Widzimy na nim: wyniosłą górę „toluolową", w 104°—112°,



Wykres IV.

Druga rektyfikacja ekstraktu.
Krzywa objętości destylatów.

z wierzchołkiem w 110° (toluol), dalej wysoki wierzchołek 94°—98° (heptany?), góry: w 128°—130° (n-oktan?) i 136°—138° (ksylole), oraz wzgórze 78°—80° (benzol). Pomiędzy benzolem i heptanem-toluolem, oraz toluolem i oktanem-ksylolami mamy szerokie doliny: 1) 82°—92° i 2) 118°—128°. Góry te i doliny w poglądowy sposób ilustrują nam skład ekstraktu pod względem ilościowym.

Z danych tablicy V znaleźliśmy, że ogólna ilość toluolu we frakcjach 100°—110° i 110°—120° wynosi 23,5% od ekstraktu, a razem z toluolem, zawartym we frakcji 90°—100°, zapewne ok. 25%; ponieważ całkowita zawartość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie wynosi (patrz tablicę II) 51,8%, stanowi więc toluol zaledwie połowę węglowodorów aromatycznych ekstraktu, drugą zaś połowę benzol i głównie ksylole.

b) Rektyfikacja fabrycznej frakcji toluolowej (Ekstrakt 2).

Frakcja ta uważana była przez fabrykę, jako wyrektyfikowana w granicach „100°—125°“, a więc jako toluolowa, i miała być przeznaczona na nitrowanie. Staranna dwukrotna rektyfikacja, wykonana przez nas w ten sam sposób, jak rektyfikacja ekstraktu całkowitego, przekonała nas jednak, że zawiera ona zaledwie 54% frakcyj rzeczywiście toluolowych (100°—110° i 110°—120°), a obok nich ok. 30% frakcyj niewątpliwie ksylolowych (130°—140° i powyżej 140°). Krzywe refrakcji i ilości destylatów w zależności od temperatur miały na ogół tę samą postać, co podane wyżej dla ekstraktu całkowitego. Nie podajemy ich więc tutaj. Ograniczamy się do tablicy VI wskazującej ilościowe rezultaty II rektyfjkacji.

TABLICA VI.

Ilości destylatów, otrzymanych przez II rektyfikację ekstraktu 2.

1.	Frakcji	do 80°	—	0,4% objęt.
2.	„	80°—90°	—	5,1 „ „
3.	„	90°—100°	—	4,2 „ „
4.	„	100°—110°	—	42,2 „ „
5.	„	110°—120°	—	11,5 „ „
6.	„	120°—130°	—	7,6 „ „
7.	„	130°—140°	—	21,2 „ „
8.	„	140°—150°	—	4,0 „ „
9.	Pozostałość		—	3,0 „ „
10.	Straty		—	0,8 „ „

Zawartość toluolu we frakcjach 100°—110° i 110°—120° wynosiła 50,1 i 51,0% objętościowo; zawartość ksyloli we frakcji 130°—140°: 69,0%.

(C. d. n.)

POLSKA BIBLJOGRAFJA CHEMICZNA.

B. CZASOPISMA.

1. Aparatura.

— Kilka uwag o przerabianiu alkoholomierzy samoczynnych z wiadrowych na litrowe. *Techn. gorzeln.* **2,** 54—56.

Seifert M. inż. Budowa pionowych pieców komorowych w krakowskiej gazowni. *Przegl. gaz. wod.* **3,** 118—124, 194—205.

2. Chemja ogólna i fizykalna.

Proner J. Mieczysław. O metodach otrzymywania koloidalnych roztworów metali. *Wiad. farm.* **50,** z. 31, 5—8.

7. Chemja analityczna.

Malarski Henryk. O niedostateczność sposobu badania i oceny pokarmów. (Ref.). *Roczn. nauk. roln.* **10,** 175—190.

Martynowski St. Z komisji do ujednostajnienia metod kontroli chemicznej i technicznej w cukrowniach. Oznaczanie cukru według Clerget'a. *Gazeta cukr.* **30,** 349—352.

Szyfer Józef. Z komisji do ujednostajnienia metod kontroli chemicznej i technicznej w cukrowniach. Metoda rozcieńczania przy oznaczaniu pozornej substancji suchej. (Przyczynki do ujednostajnienia metod analitycznych). *Gazeta cukr.* **30,** 279—281, 311—314.

8. Chemja mineralogiczna i geochemja.

Karasiński M. Skład chemiczny trzech dolomitów polskich. (Badanie terenowe, wykonane w lecie r. 1922). *Sprawozd. Polsk. Inst. Geolog.* **2,** z. 1 i 2, 200—201.

Małkowski S. Andezyty okolic Pienin. *Prace Polsk. Inst. Geolog.* **1,** z. 1, 3—58.

Morozewicz J. O kilku amfibolach żelazisto-alkalicznych. *Sprawozd. Polsk. Inst. Geolog.* **2,** z. 1 i 2, 5—15.

— O technicznej wartości andezytów Krościenka i Szczawnicy. *Prace Polsk. Inst. Geolog.* **1,** z. 1, 68—91.

— O miedziankicie. *Sprawozd. Polsk. Inst. Geolog.* **2,** z. 1 i 2, 1—3.

9. Metalurgja i metalografja.

Buzek Jerzy. Właściwe zużycie koksu przy przetapianiu rudy żelaznej w wielkim piecu zwyczajnym i elektrycznym. *Przegl. górn. hut.* **15,** 648—657.

Kuczewski Władysław. Temperatura przed formami i rozchód koksu w wielkim piecu. *Przegl. górn. hut.* **15,** 570—573.

11. Biochemja.

— Próba fenolo-sulfono-ftaleinowa (kliniczna). *Biologja lekarska*, **2**, 100—106.

Bassalik K. Wpływ odczynu środowiska na zużytkowanie wody przez rośliny. (Ref.). *Roczn. nauk roln.* **10**, 220—224.

Cytronberg Seweryn dr. med. O właściwościach insuliny. *P. gazeta lek.* **2**, 620—622, 643—646.

Gółkowski A. Alkaloidy roślinne jako środki odżywcze. *Drogerzysta*, **5**, 359—360, 432, 444.

Królikowski Janusz. Próby wzmożenia u zwierząt wydzielania mleka przez wprowadzanie podskórnie (podskórne wprowadzanie) wyciągów fizjologicznych. *Rolnik*, **55**, 510—511, 525—527.

Kryczek H. dr. Postępy w lecznictwie farmakologicznem chorób sercowych. (Referat). I. Naparstnica. II. Chinina i chinidyna. *P. gazeta lek.* **2**, 589—594.

Landau Anastazy. Kilka uwag o leczeniu mieszanem zimnicy, oraz o pierwszych próbach stosowania w zimnicy soli bizmutowych. *P. gazeta lek.* **2**, z. 29, 523—525, 544—547.

Marchlewski L. Przemiana materji u zwierząt i roślin. (Referat wygł. na Zjeździe Nauk. Roln. w dniach 6—8 lipca 1922 r. w Bydgoszczy). *Roczn. nauk roln.* **10**, 127—128.

Moczarski Witold dr. med. O wpływie naświetlań lampą kwarcową na zachowanie się antytrypsyny we krwi. *P. gazeta lek.* **2**, 604—605.

Sabatowski A. i **Kmietowicz F.** jun. O wpływie bodźców cieplnych na wydzielanie soku żołądkowego i trzustkowego. *P. gazeta lek.* **2**, 599—600.

Türschmid W. dr. Leczenie spraw ropnych barwikami. *P. gazeta lek.* **2**, 607—608.

Wachholz L. prof. dr. O trującem działaniu gazów wojennych. (Wedł. wykładu w Tow. lek. Krak. 6 czerw. b. r.). *Gazeta lek.* **2**, 561—565.

12. Materjały spożywcze.

— Owoce na przeroby. *Gazeta roln.* **63**, 779—780.

Terlecki Emil dr. Kumys z krowiego mleka. *P. gazeta lek.* **2**, 588—589.

15. Gleba i nawozy sztuczne.

— Opłacalność azotniaku. *Rolnik*, **55**, 489—491.

s. w. Azotniak jako nawóz azotowy. *Gazeta cukr.* **30**, 303—310.

Białosuknia W. Badania nad „bacterium radicicola“. (Ref. wygł. na Zjeźdz. Nauk. Roln. w Bydgoszczy d. 6—8 lipca 1922 r.). *Roczn. nauk roln.* **10**, 142—147.

Bobrownicki Włodzimierz dr. i **Kuczewski Józef**. O azotowaniu karbidu wapniowego. *Przem. chem.* **7**, 204—208.

Godlewski Emil sen. Znaczenie analizy plonów dla oszczędnego stosowania sztucznych nawozów. (Ref. wygł. na Zjeźdz. Nauk. Roln. w Bydgoszczy dnia 6—8 lipca 1922 r.). *Roczn. nauk roln.* **10**, 128—136.

Lityński Marjan inż. Nawozy pomocnicze na sezon jesienny. *Rolnik*, **55**, 441—444.

Mieczyński Tadeusz. W sprawie kartografji gleb polskich. (Ref.). *Roczn. nauk roln.* **10**, 208—210.

Terlikowski F. Chemiczna analiza gleb. (Ref.). *Roczn. nauk roln.* **10**, 194—208.

16. *Przemysł fermentacyjny.*

Ch. T. Szczepionki drożdży czystej kultury i bakteryj kwasu mlecznego w gorzelni. *Techn. gorzeln.* **2,** 58–62.

W. A. Wpływ zawartości alkoholu na trwałość piwa. (Odczyt wygł. przez inż. Alb. Albergera na Zjeździe chemików w Helsingforsie). (Ref.). *Przemysł piwowarski,* **2,** z. 5–6, 1—5.

Rosiński J. W sprawie świątecznych odpoczynków w gorzelnictwie. *Techn. gorzeln.* **2,** 50—51.

17. *Chemja farmaceutyczna.*

B. O. Nowy sposób otrzymywania kuraryny. *Przem. i hand. chem. farmac.* **2,** z. 8/9, 3—4.

— Środki wykrztuśne. *Przem. i hand. chem. farmac.* **2,** z. 8/9, 4.

Ruebenbauer Henryk dr. Soja. *Czasop. aptek.* **48,** 2—5, 17—18.

21. *Paliwo, gaz świetlny, smoła i koks.*

Kühnel Artur. Deptaki maziowane. *Czasop. techn.* **41,** 165—167, 180—183, 199—202.

Różycki A. i **Zieliński J.** Analiza lignitu z Krzemieńca. (Analizy wykonane w pracowni chem. P. I. G.). *Sprawozd. Polsk. Inst. Geolog.* **2,** z. 1 i 2, 199.

— Ciepło spalania i wartość opałowa niektórych torfów polskich. (Analizy wykonane w pracowni chem. P. I. G.). *Sprawozd. Polsk. Inst. Geolog.* **2,** z. 1 i 2, 200.

— Skład węgla kamiennego z kopalni Kazimierz Nr 1. (Analiza wykonana w pracowni chem. P. I. G.). *Sprawozd. Polsk. Inst. Geolog.* **2,** z. 1 i 2, 199.

22. *Ropa naftowa, gaz ziemny, wosk ziemny, asfalt; wytwory suchej destylacji drewna.*

Kuczyński Tadeusz. Sprawozdanie z prac laboratorjum naukowo-doświadczalnego Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych w Drohobyczu. *Przem. chem.* **7,** 197—203.

28. *Cukier, skrobia i gumy.*

Śliwiński T. inż. i **Nowakowski Br.** inż. (Centralne laboratorjum cukrownicze). Działanie roślinnych węgli odbarwiających na produkty mączkarni i rafinerji. *Gazeta cukrown.* **55,** 271—276.

29. *Skóra i klej.*

— Czyszczenie skór i futer. *Skóra i obuwie,* **10,** 158.

31. *Organizacja, statyka, polityka przemysłowa i hygjena.*

— Kursy gorzelnicze. *Techn. gorzeln.* **2,** 47—50.

— Miesięczna statystyka gaz. — Czerwiec 1923 r. *Przegl. gazow. i wodoc.* **3,** 218—220.

— Niemożliwe do wykonania przepisy w sprawie skór surowych. *Skóra i obówie*, **10**, 160.
— Opłaty za analizy. *Drogerzysta*, **5**, 372.
— Opłaty za analizy. *Wiad. farm.* **50**, z. 31, 10.
— Poświęcenie kamienia węgielnego pod budowę gmachu Akademji Górniczej w Krakowie. *Przegl. górn. hut.* **15**, 675—677.
— Przemysł chemiczny a ostatnie zarządzenia walutowe. *Drogerzysta*, **5**, 378—380.
— Przemysł chemiczny Stanów Zjedn. Ameryki Półn. w r. 1922. *Drogerzysta*, **5**, 428.
— Przemysł hutniczy w Polsce. *Kupiec*. **17**, 721.
— Przepisy o wyrobie i obrocie preparatów organoterapeutycznych w Polsce. *Drogerzysta*, **5**, z. 28, 352, z. 29, 271—372.
— Śladem dobrego przykładu. (O wojnie gazowej). *Drogerzysta*, **5**, 388—390.
— Spożycie węgla polskiego w miesiącu marcu r. 1923. *Przegl. górn. hut.* **15**, 611—615.
— Sprawozdanie z V. Zjazdu Gazowników i Wodociągowców polskich, połączonego z Wal. Zebr. Zrzeszenia Gazowników i Wodoc. polsk. i Zw. Gospodarczego Gazowni i Zakł. Wodociągowych w Państwie Polskiem, który odbył się w Bydgoszczy w dn. 1—4 lipca 1923 r. *Przegl. gazow. i wodoc.* **3**, 157—194.
— Węgiel i żelazo. (Rozważania nad stosunkami międzynarodowymi). *Przegl. górn. hut.* **15**, 669—670.
— Wydobycie węgla w Polsce w lutym r. 1923 (w tonnach). *Przegl. górn. hut.* **15**, 683—691.
— Wydobycie węgla w Polsce w marcu r. 1923 (w tonnach). *Przegl. górn. hut.* **15**, 692—700.
— Wystawa chemiczno-farmaceutyczna w Wilnie. *Wiarm. farm.* **50**, z. 30, 13.
— Zagadnienia spirytusowe. *Techn. gorzeln.* **2**, 33—37.
— Zjazd naukowo-rolniczy. (Zjazd doświadczalników polskich) w Puławach w d. 15, 16 i 17 sierpnia 1919 r. *Roczn. nauk. roln.* **10**, 92—102.
— Zjazd naukowo-rolniczy w Bydgoszczy w dniach 6—8 lipca 1923 r. *Roczn. nauk. roln.* **10**, 103—127.
— Związek Rolniczych Zakładów Doświadczalnych Rzeczypospolitej Polskiej. *Gazeta roln.* **63**, 780—781.
— Związek Rolniczych Zakładów Doświadczalnych Rzeczypospolitej Polskiej. *Roczn. nauk. roln.* **10**, 225—232.

R. P. Przemysł węglowy w Polsce w kwietniu r. 1923. *Przegl. górn. hut*, **15**, 597—607.

Z. M. Układ i stan przemysłu chemicznego w Polsce. *Drogerzysta*, **5**, 375—376.

Barszczewski A. W sprawie kredytów rządowych dla przemysłu chemicznego. *Przem. i hand. chem. farmac.* **2**, z. 8/9, 2—3.

Ciesielski Kazimierz dr. Polski przemysł skórniczy w dobie powojennej. *Skóra i obuwie*, **3**, 296—297.

Czachowski J. Dziesięciolecie Szkoły drogueryjnej w Poznaniu. *Drogerzysta*, **5**, 362—368.

Czerkiewicz St. Traktat handlowy polsko-belgijsko-luxemburski, traktat belgijsko-francuski, oraz korzyści, płynące stąd dla Polski. *Przemysł i handel*, **4**, 527—532.

Kuczewski Władysław. Wartość tworzyw wielkopiecowych. *Przegl, górn. hut.* **15,** 657—664.

Monikowski K. O naszą ideologję zawodową. (Zawodu aptekarskiego). *Wiad. farm.* **50,** z. 34, 5—8.

Solecki dr. Znaczenie spirytusu w przemyśle chemicznym. *Rolnik,* **55,** 458—459.

Sturm de Strem Edward i **Ponikowski Wacław.** Produkcja i spożycie ważniejszych ziemiopłodów w Polsce. *P. gazeta roln.* **63,** z. 27—28, 635—642; z. 29—30, 695—697.

Winiarski M. dr. W obronie alkoholu dla celów przemysłowych. *Drogerzysta,* **5,** 440.

33. Historja chemji.

K. S. Z dziejów przemysłu węglowego w Polsce. *Przegl. górn. hut.* **15,** 578—584.

Sokołowski W. Powstanie i działalność Wileńskiego Towarzystwa Farmaceutycznego. (Referat wygł. na IV. Zjeździe farmaceutycz. w Wilnie). *Wiad. farm.* **50,** z. 30, 5—7.

Stefanowski K. Stan aptekarstwa w Wilnie i na kresach wschodnich w ciągu ostatniego 30-lecia (1892—1922). (Referat wygł. na IV. Zjeździe farmaceutycznym w Wilnie). *Wiad. farm.* **50,** z. 29, 5—9.

34. Nauki pomocnicze, podręczniki elementarne.

— Nowe złoża wysokoprocentowej rudy żelaza w Polsce. *Rynek metalow. i maszynow.* **3,** 403.

Chądzyński A. C. inż. Smarowanie silników dyzlowskich. *Przegl. elektrotechn.* **5,** 193—196.

Gawroński Ludwik inż. górn. Możliwość występowania iłołupków i glinek ogniotrwałych w zagłębiu Dąbrowsko-Krakowskiem. *Przegl. górn. hut.* **15,** 546—553.

Kirkor T. Rys hydrologiczny Zagłębia Dąbrowskiego. *Przem. chem.* **7,** 185—191.

Kowalewski K. Porównanie utworów trzeciorzędowych wschodniej części gór Świętokrzyskich z trzeciorzędem Niżu podolskiego. (Referat wygłoszony na posiedzeniu Państw. Instyt. Geolog. z dn. 24 kwietnia 1923 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* — z. 6, 15.

Kuźniar W. Stosunek Karpat do Zagłębia Węglowego. (Referat wygłoszony na posiedz. Państw. Instyt. Geolog. z dn. 12 grudnia 1921 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* — z. 1, 9.

Lachs H., Leśkiewicz J., Monczarski S. i **Phullówna H.** Badanie kryształów detektorowych pochodzenia krajowego. *Przegl. radiotechn.* **1,** 37—38, 41—43.

Passendorfer E. Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych latem 1921 r. w Tatrach i w okolicach Inowłodza. (Referat wygłoszony na posiedz. Państw. Instyt. Geolog. z dn. 17 stycznia 7922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* z. 2, 2.

Premik I. Sprawozdanie z badań geologicznych, wykonanych w lecie 1921 r. na obszarze rudonośnym powiatu Wieluńskiego. (Referat wygłoszony na posiedz. Państw. Instyt. Geolog. z dn. 17 stycznia 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* — z. 2, 3.

Rosłoński R. Sprawozdanie z badań nad zawodnieniem kopalni soli w Inowro-

cławiu. (Posiedz. Państw. Instyt. Geolog. z dn. 6 marca 1923 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* — z. 6, 1.

Samsonowicz Z. Sprawozdanie z badań geologicznych na północnem zboczu gór Świętokrzyskich. (Posiedz. Państw. Instyt. Geolog. z dn. 14 marca 1923 r). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* — z. 6, 8.

Rutkowski F. Sprawozdanie tymczasowe z badań, wykonanych na oszarze występowania węgla brunatnego w okolicach Zawiercia i Siewierza. *Sprawozd. Polsk. Instyt. Geolog.* **2,** z. 1 i 2, 117—145.

Stadtmüller Karol inż. Słownictwo skórnicze. 1. Słownictwo garbarskie. *Skóra i obuwie,* **10,** 69, 77, 86, 287.

— Zasady pracy przy ustalaniu polskiej terminologji technicznej. *Przegl. techn.* **60,** 290.

Teisseyre W. O znaczeniu dyslokacji transkarpackiej dla rozmieszczenia geograficznego i historji rozwoju złóż naftowych. (Sprawozdanie tymczas. na posiedz. Państw. Instyt. Geolog. z dn. 7 listop. 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* — z. 4, 2.

Wysokiński A. Ciepło w gospodarstwie rolnem Elektryfikacja pracy mechanicznej. *Przegl. techn.* **41,** 360—361.

ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, HANDLOWYCH I ORGANIZACYJNYCH.

Sprawy taryfikacji kolejowej. — Zainteresowanie zagranicy przemysłem polskim. — Przepisy o kontroli fabrykacji kwasu octowego. — Wydawnictwa. — Sprawy organizacyjne Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego.

Jedną z najżywotniejszych spraw, posiadających olbrzymie znaczenie dla normalnego rozwoju naszego przemysłu, jest sprawa taryfikacji kolejowej przy przewożeniu produktów chemicznych. Wiadomem jest powszechnie, że racjonalnie i celowo skonstruowane stawki celne i kolejowe stanowią doniosły czynnik postępu przemysłu. W zrozumieniu doniosłości sprawy, została wyłoniona przez Związek Zawodowy Wielkiego Przemysłu Chemicznego specjalna komisja, celem dokładnego zbadania obecnej taryfy kolejowej, której rewizja leży zresztą w zamiarach Ministerstwa Kolei Żelaznych *).

Wyniki prac przedstawiają się następująco: przyjąwszy, że za normalne obciążenie uważać należy przewoźne, wynoszące do 10% ceny towaru, komisja zaproponowała szereg poprawek, redukujących nadmierną niejednokrotnie wysokość przewoźnego, pozostawiając natomiast bez zmiany stawki, zawarte w granicach do 10%. Że dotychczasowe opłaty kolejowe obciążały w bardzo znacznym stopniu ceny niezbędnych dla przemysłu chemicznego materjałów, świadczy tablica str. na 245. Przy układaniu jej przyjęto 300 *km.* za przeciętną odległość, na którą przewożone są materjały; przeliczenia zostały wykonane dla ładunków, wagonowych.

*) Sprawy celne wymagają zupełnie specjalnych studjów, jak statystyki przywozu i wywozu zbadania ochrony celnej, przemysłu chemicznego w innych krajach i t. d.; studja te są prowadzone przez Związek. Dopiero po ich zakończeniu przystąpić będzie można do rzeczowych projektów zmian nomenklatury i taryfikacji celnej.

TABLICA.

Nazwa materjału	Odległość *km*	Klasa tar. kolejowej	Obciążenie przewoźnem w stos. do ceny.
Wapno	300	II, VI	21%
Kamień wapienny	300	II, V	216 „
Sól kamienna	300	V	27 „
Piryty	300	VI	24 „
„	400	VI	28 „
Fosforyty	300	VI	25 „
„	500	VI	32 „
Siarczan potasu (nawoz.)	300	I, II	27 „
Kwaśny węglan sodu	300	I, II	33 „
Siarczan glinu	300	I, II	39,3%
Sól glauberska	300	I, III	42 „
Kw. siarkowy 50/52° Bé	300	IV	40 „
Smoła drzewna	300	I, IV	28,9 „

Już powierzchowny rzut oka na tę tablicę przekonywa o nadmiernem, a niezrozumiałem obciążeniu podstawowych dla produkcji chemicznej materjałów. Bliższe wglądnięcie i rozważenie choćby paru liczb, wyżej przytoczonych, nie jest celem niniejszego artykułu; zresztą, odpowiednie opracowanie będzie opublikowane przez Związek Zaw. W. P. Chem.

Dla podkreślenia jednak istniejących anomalij, zatrzymamy się na jednym przykładzie. Polska, będąc krajem wybitnie rolniczym, specjalną opieką otaczać winna przemysł nawozów sztucznych. Jak wiadomo, podstawowemi surowcami dla wyrobu superfosfatu, są fosforyty i kwas siarkowy 50/55° Bé; zdawałoby się więc, że te materjały korzystać winny ze specjalnie niskiej opłaty przewozowej na kolejach. Rzeczywistość jednak wskazuje co innego: przewoźne obarcza kwas siarkowy 40%, a fosforyty 32% ceny towaru. Oczywiście, taki stan rzeczy nie jest bez wpływu na cenę superfosfatu, a, w konsekwencji, na cenę płodów rolnych, co znów jest w ścisłym związku z ogólną drożyzną w kraju.

W podobny sposób przedstawiają się stawki przewozowe w innych gałęziach przemysłu chemicznego. Komisja, o której mowa wyżej, po dokładnem zbadaniu materjału, opracowała odpowiednie wnioski, przedłożone Ministerstwu Kolei Żelaznych przez Związek.

Nie mniej ważną sprawą, na którą przemysł nasz baczną zwraca uwagę, jest należyty przypływ kapitałów. W Polsce, niedawno dopiero wskrzeszonej do samodzielnego życia politycznego, kapitałów brak. Ponieważ zaś w przeżywanym obecnie okresie światowych stosunków gospodarczych, czynnik kapitału, obok czynnika pracy, gra decydującą rolę, przeto jednym z naczelnych postulatów rozumnej polityki ekonomicznej jest przyciągnięcie do Polski kapitałów cudzoziemskich, a zwłaszcza francuskich.

Istniejące już bliskie porozumienie polityczne i gospodarcze między Francją i Polską, zdaje się niepomiernie ułatwiać to zadanie. Że zaś zagranica interesuje się przemysłem polskim, zamierzając zarówno importować jak

eksportować, dowodem tego niech będą nawiązane już stosunki handlowe nietylko z krajami europejskiemi, lecz nawet tak odległemi, jak Japonja (eksport z Polski kleju), lub Indochiny (wywóz z Polski czarnej satyny bawełnianej). Zainteresowanie to należy w odpowiedni sposób wyzyskać i podjąć rzuconą już zresztą przez kapitalistów francuskich inicjatywę inwestowania tych kapitałów w polskim przemyśle chemicznym. Zwłaszcza pożądanem byłoby zainteresowanie temi działami, których brak stanowi dotychczas poważną lukę w całokształcie naszej produkcji. Więc — związki azotowe, wytwarzane na drodze syntezy amonjaku z pierwiastków (metody G. Claudé'a i Habera) chlor ciekły otrzymywany na drodze elektrolizy, półprodukty organiczne.

Konkretne, choć ogólne kroki w tym kierunku rozpoczęto już w porozumieniu z Ministerstwem Spraw Zagranicznych, które niejednokrotnie działało już przez swe placówki zagraniczne na pożytek przemysłu polskiego, będąc z nim przytem w kontakcie i rozumiejąc dokładnie jego potrzeby.

Niestety, nie wszystkie czynniki rządowe wchodzą w istotę tych potrzeb, co stwierdzić się da na sposobie wykonania rozporządzeń Rady Ministrów w sprawie opodatkowania kwasu octowego.

W końcu roku 1922, w związku z wysoką ceną spirytusu, koszt wytwarzania kwasu octowego z alkoholu etylowego wzrósł znacznie. Pragnąc zrównać go w szansach z kwasem octowym, wytwarzanym dla celów spożywczych z octanu wapnia, Rada Ministrów rozszerzyła wówczas moc obowiązującą przepisów niemieckich, stosowanych w b. dzielnicy pruskiej, a dotyczących opodatkowania octu z octanu, na cały obszar Rzeczypospolitej i ustanowiła akcyzę, wynoszącą 300 mk. od kilograma kwasu bezwodnego.

Opłata była podnoszona kilkakrotnie ze względów fiskalnych i ostatnio, w lipcu r. b., ustalona została na 6.000 mk. od 1 kg. kwasu bezwodnego. Podatek ten odbił się ujemnie na krajowej wytwórczości kwasu octowego, który nie mógł skutecznie konkurować z octem, importowanym do Polski przez Gdańsk: polskie urzędy graniczne pobierały wyłącznie cło, nie ściągając opłaty akcyzowej, cena więc octu importowanego była niższa, niż krajowego. Jakkolwiek przepisy wyraźnie mówią o opodatkowaniu kwasu jadalnego, to jednak stały się one również źródłem nieporozumień, które krępują przemysł produkujący kwas techniczny.

W jednej z większych fabryk chemicznych w Polsce, wytwarzających, między innemi, kwas techniczny, a nie posiadającej urządzenia do przerabiania go na jadalny, polecono plombować cały zapas kwasu; nawet pojedyncze balony mogą być wypuszczane z fabryki tylko za piśmiennem zezwoleniem akcyzy. Takie wykonanie przepisów nie przynosi pożytku państwu — które zmuszone byłoby utrzymywać przy każdej wytwórni stałego urzędnika, a naraża fabrykę na bezustanne kłopoty. Rozwiązaniem sprawy byłoby, zdaniem naszem, sprawdzanie co pewien czas przez władze skarbowe, czy w wytwórniach fabrykujących kwas techniczny, nie została uruchomiona produkcja octu jadalnego.

W ten sposób uchroniłoby się od krępujących, a nie mających dla Państwa znaczenia przepisów przemysł nasz, tak zresztą niejednokrotnie dla Państwa dobrze zasłużony.

Historją takiego właśnie obywatelskiego stanowiska przemysłu jest niedawno wydana przez Sp. Akc. Kijewski, Scholtze i Ska księga jubileuszowa stuletniego założenie przedsiębiorstwa. Wydana w pięknej szacie graficznej, ozdobiona szeregiem rysunków i tablic, książka ta zarówno w artykule, traktu-

jącym o rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce, jak o dziejach fabryki Kijewskiego i Scholtzego, daje treściwy rys tego, co przemysł chemiczny uczynił dla ogólnego podniesienia stanu ekonomicznego kraju.

Ze spraw organizacyjnych zanotować należy przystąpienie fabryki Van den Bergh's Margarine-Fabriken do Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego P. P. Pierwszy to wprawdzie wypadek zainteresowania się Związkiem ze strony gdańskich przemysłowców chemicznych, świadczy on jednak, że istotna racja ekonomiczna zacznie już może przekonywać Wolne Miasto o konieczności ścisłej współpracy z Polską. Zresztą, nawiasem zauważyć należy, że gdańskie fabryki superfosfatu oddawna już zrozmiały doniosłość i oczywisty dla nich pożytek takiej współpracy i zgodnie z wytwórniami krajowemi wchodzą w skład Związku Zawodowego „Przemysł Superfosfatowy" w Polsce. Przykład ten wskazać może innym fabrykom chemicznym w Gdańsku właściwą drogę dla ich rozwoju ekonomicznego.

Łącznie z przyjętą gdańską wytwórnią margaryny, Związek Zawodowy Wielkiego Przemysłu Chemicznego P. P. liczy 54 członków.

Inż. Tadeusz Zamoyski.

---

*) Komisja do spraw taryf kolejowych, wyłoniona przez Walne Zgromadzenie Związku w dn. 26/II r. b., zakończyła swe prace, a wynik ich przedłożyła Zarządowi Związku, który na posiedzeniu w dn. 13 sierpnia r. b. przeprowadził dyskusję nad wnioskami Komisji. Zarząd, doceniając ogrom i znaczenie pracy, przeprowadzonej przez Komisję, postanowił wyrazić podziękowanie jej członkom. Ostateczny wynik prac, po odpowiedniem zredagowaniu, zostanie wydrukowany i przedłożony Ministerstwu Kolei Żelaznych. — Na temże posiedzeniu Zarządu przyjęto w poczet członków Związku fabrykę „Van den Bergh's Margarine - Fabriken" w Gdańsku.

---

* Zapytywany o to, Związek złożył Ministerstwu Przemysłu i Handlu obszerny memorjał, w którym, charakteryzując ogólny stan przemysłu chemicznego w Polsce, podkreślił, iż zarówno przypływ kapitałów francuskich, jak współpraca specjalistów Francuzów, jest nietylko wskazana, lecz bardzo pożądana, zarówno z punktu widzenia przemysłu, jak polityki ekonomicznej Polski.

---

* Centralny Związek P. P. G. H. i F. komunikuje, iż Rada C. Zw., wbrew wnioskowi biura C. Zw., postanowiła przeciwstawić się ustawie o zwalczaniu chorób zawodowych, nie wchodząc w jej meritum. Według otrzymanych informacyj, ustawa ta zostanie przedłożona Sejmowi, mimo protestu C. Zw. — Związek nasz szczegółowo badał projekt ustawy i odnośne poprawki przedstawił Centr. Związkowi.

---

* W nr. 78 Dz. Ust. z dn. 10/VIII r. 1923 ogłoszono Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 26 lipca r. 1923 w przedmiocie zmian w postanowieniach o opodatkowaniu spirytusu na obszarze Rzeczypospolitej Polskiej.

---

*) Komunikaty oznaczone gwiazdką, zaczerpnięte są z materjałów Zawodowego Związku Wielkiego Przemysłu Chemicznego P. P. w Warszawie ul. Daniłowiczowska 8.

* Wyszedł z druku tom VI Bibljoteki Skarbowej p. t. „Ustawa o państwowym podatku przemysłowym“ z dn. 14/V 1923 r., podręcznik z objaśnieniami, tabelami podziału przedsiębiorstw na kategorje, kalendarzem terminów i skorowidzem alfabetycznym. Redakcja Bibljoteki Skarbowej mieści się przy ul. Hożej 37 w Warszawie.

Związek Cukrowni b. Królestwa Polskiego w Warszawie wydał Spis Cukrowni Rzeczypospolitej Polskiej, „Spis“ zawiera dokładne adresy wszystkich cukrowni oraz instytucji cukrowniczych w Polsce, wiadomości o wielkości produkcji cukru poszczególnych cukrowni w latach 1913, 1921 i 1922 i wreszcie ogólny zarys statystyczny cukrownictwa polskiego. Wszystkie wiadomości, pomieszczone w „Spisie“, podane są w trzech językach: po polsku, po francusku i po angielsku. Zaznajomienie się z powyższem wydawnictwem wskazane jest nietylko dla cukrowników ale i dla tych wszystkich, którzy interesują się przemysłem polskim.

Ska Akc. Kijewski, Scholtze i Ska wydała Księgę jubileuszową w stuletnią rocznicę założenia przedsiębiorstwa. Księga zawiera: „Rys historyczny przemysłu w Polsce“, pióra prof. Edmunda Trepki i Dzieje przedsiębiorstwa Tow. Akcyjnego „Kijewski, Scholtze i Ska“ w okresie stuletniego istnienia pióra p. Józefa Pietruszyńskiego.

CZŁONKOWIE STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“.

(Ciąg dalszy)

Członkowie Wspierający:

113. Inż. Dąbrowski Franciszek, Kopalni „Kazimierz“ Dąbrowa-Górnicza z składką roczną 500.000 Mp.
114. Pułkownik Adolf Małyszko, Warszawa, z składką roczną 50.000 Mp.
115. Dyr. Hordliczka Ignacy, Zgierz z składką roczną 500.000 Mp.

Na fundusz budowy gmachów „Chemicznego Instytutu Badawczego“ złożyli w dalszym ciągu:

100. Sokołowski Z. Warszawa, 10.000 Mp.
101. Ska Akc. „Ćmielów“, Ćmielów, 500.000 Mp.

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy“** (dawniej **„Metan“**) **Lwów.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.